

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

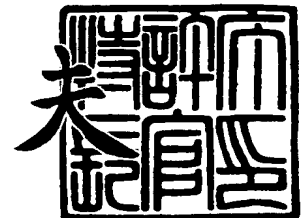
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 4 6 9 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 4 6 9 0]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04659

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 15/00
H01L 43/00
B32B 5/14
B05D 3/10
H01F 10/26

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 加納 丈嘉

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄層金属微粒子分散膜作製方法、及び、薄層金属微粒子分散膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、極性基を有する重合性化合物を接触させて、輻射線を照射することにより、該重合性化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合させてグラフトポリマー層を設け、該グラフトポリマー層に金属塩を含有させる工程と、

該金属塩を還元する工程と、
を有することを特徴とする薄層金属微粒子分散膜作製方法。

【請求項 2】 前記重合開始層を設ける工程において、前記架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることを特徴とする請求項 1 に記載の薄層金属微粒子分散膜作製方法。

【請求項 3】 前記架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることを特徴とする請求項 2 に記載の薄層金属微粒子分散膜作製方法。

【請求項 4】 基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設けた後、該重合開始層表面に金属塩を含有するグラフトポリマー層を設け、前記金属塩を還元して得られることを特徴とする薄層金属微粒子分散膜。

【請求項 5】 前記重合開始層の架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることを特徴とする請求項 4 に記載の薄層金属微粒子分散膜。

【請求項 6】 前記架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることを特徴とする請求項 5 に記載の薄層金属微粒子分散膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は薄層金属微粒子分散膜作製方法及び薄層金属微粒子分散膜に関し、詳細には、基材上に銀、銅などの薄層金属微粒子分散膜を形成してなる、電磁波防止膜や磁性膜などに有用な、高密度で、耐久性及び生産性に優れる薄層金属微粒子分散膜作製方法及び薄層金属微粒子分散膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

高度情報化社会の発展に伴って、電子機器の発展にはめざましいものがあるが、特に、高度情報化社会の発展を支えているコンピュータ技術の発展には、半導体LSIの高集積化はもちろんのこと、磁気ディスクの高記録密度化も大きな要因を占めている。磁気ディスクの高記録密度化には、磁気特性媒体層の極少欠陥化、高い平滑性が求められている。そこで、現在では、基材表面に磁気特性を有する金属微粒子が分散した膜を利用している。

また、今後の高度情報処理社会やマルチメディアの実現のためには、大容量の情報を超高速に処理する必要があり、そのためには従来のエレクトロニクス処理に代わる光処理技術が不可欠であり、現在、光を使って光信号を処理する、光スイッチの研究がなされている。これを実現する材料として、基材表面に三次非線形特性を有する金属微粒子が分散した膜を利用する方法が精力的に研究されている。

【0003】

以上のように多岐にわたる分野で薄層金属微粒子分散膜が活躍しているが、その薄層金属微粒子分散膜を形成する方法として、「微粒子を基材表面に塗布、その上にポリマーを塗布する」という方法が知られている（例えば、非特許文献1参照。）。しかしながら、この方法では、1. 微粒子を作製する、2. 微粒子を塗布する、3. ポリマーを塗布する、という3段階のプロセスを経ねばならず、作製工程が煩雑だった。また、この方法では、膜中の微粒子の割合は数質量%が限界であり、微粒子の特性が発現し難い問題があった。更に、微粒子は、基材上に塗布され、固定化しているだけなので密着性が悪く、その結果、薄層金属微粒子分散膜の耐久性も悪いという問題点もあった。

【0004】

【非特許文献 1】

ANDREW J. KELLOCK 著、“Journal of Colloid and Interface Science”、1993 年、156 巻、240～249 頁

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、金属微粒子が高密度に分散され、その密着性及び耐久性に優れる薄層金属微粒子分散膜を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記特性を有する薄層金属微粒子分散膜を、生産性が高く、簡易な工程により作製可能である薄層金属微粒子分散膜作製方法と提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、グラフトポリマーの強いイオン吸着性等に着眼し研究を進めた結果、金属塩を含有するグラフトポリマー層中の金属塩を還元するという単純なプロセスで、金属微粒子が高密度に分散され、更に、優れた密着性と耐久性とを有する薄層金属微粒子分散膜を作製できることを見出し、本発明の完成に至った。

【0007】

すなわち、本発明の薄層金属微粒子分散膜作製方法は、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、極性基を有する重合性化合物を接触させて、輻射線を照射することにより、該重合性化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合させてグラフトポリマー層を設け、該グラフトポリマー層に金属塩を含有させる工程と、

該金属塩を還元する工程と、
を有することを特徴とする。

前記重合開始層を設ける工程において、前記架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用い

た架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0008】

本発明の薄層金属微粒子分散膜は、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設けた後、該重合開始層表面に金属塩を含有するグラフトポリマー層を設け、前記金属塩を還元して得られることを特徴とする。

また、本発明の薄層金属微粒子分散膜において、前記重合開始層の架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0009】

本発明の薄層金属微粒子分散膜作製方法において、金属塩を含有させ得る極性基を有する重合性化合物としては、グラフト重合により生成したグラフトポリマー層中に金属塩が含有している状態を形成することができるものであれば、いかなる化合物も使用することができるが、具体的には、金属塩構造を有する重合性化合物、金属イオンを吸着し得る酸性基を有する重合性化合物、金属塩と親和性の高い官能基を有する重合性化合物、親水性基を有する重合性化合物であることが好ましい。ここで、グラフトポリマー層を生成する際に金属塩構造を有する重合性化合物を用いる場合、グラフトポリマー層を生成するプロセスと金属塩を含有させるプロセスとを一工程にて行うことができる。

【0010】

また、本発明において、「金属塩を含有するグラフトポリマー層」としては、
(1) 金属塩構造を有する重合性化合物を上記重合開始層にグラフト重合させる、
(2) 上記重合開始層に酸性基を有するグラフトポリマー鎖を生成させ、該酸性基に金属イオンを吸着させる、
(3) 上記重合開始層にポリビニルピロリドンなどの金属塩に対して親和性の高いグラフトポリマー鎖を生成させ、それを金属塩が分散又は溶解した溶液に浸漬して、グラフトポリマー層に金属塩を含浸させる、
(4) 上記重合開始層に親水性グラフトポリマー鎖を生成させ、それを金属

塩が分散又は溶解した溶液に浸漬して、グラフトポリマー層に金属塩を含浸させる、このいずれかの方法で形成される。なお、前記（４）の態様によれば、グラフトポリマー鎖が正の電荷を有していても、グラフトポリマー層中に所望の金属塩を含有させることができる。

このように、グラフトポリマー層中に含有している金属塩を還元するという単純なプロセスで、本発明の薄層金属微粒子分散膜を作製することができる。

【0011】

本発明において、金属微粒子分散膜の高密着性が発現するメカニズムは明確ではないが、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層の表面に、グラフトポリマー層が設けられていることから、グラフトポリマーの生成工程（グラフト重合）に用いる化合物（例えば、モノマー）を含有する溶液を接触させた場合に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分（重合開始能を有する成分）が溶出することを防止することができる。その結果、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられるため、金属塩を還元反応させて金属微粒子が分散したグラフトポリマー層が生成された後に、磨耗などによりポリマーごと剥離してしまうことがなくなり、金属微粒子分散膜の密着性が高くなるものと推測される。

また、金属微粒子分散膜の密着性（耐久性）に関しては基盤目テープ法（JIS 5400）や摺擦実験で確認することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の薄層金属微粒子分散膜作製方法及び薄層金属微粒子分散膜について詳細に説明する。

本発明の薄層金属微粒子分散膜作製方法は、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、該重合開始層に、極性基を有する重合性化合物を接触させて、放射線を照射することにより、該重合性化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合させてグラフトポリマー層を設け、該グラフトポリマー層に金属塩を含有させる工程と、該金属塩を還元する工程と、を有することを特徴とする。

また、本発明の薄層金属微粒子分散膜は、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設けた後、該重合開始層表面に金属塩を含有するグラフトポリマー層を設け、前記金属塩を還元して得られることを特徴とする。

【0013】

以下、本発明の薄層金属微粒子分散膜作製方法及び薄層金属微粒子分散膜における、重合開始層とその形成工程、金属塩を含有するグラフトポリマー層とその形成工程（グラフト重合）、及び、金属塩の還元工程（金属微粒子分散膜の作製）について、説明する。

【0014】

＜重合開始層とその形成工程＞

まず、基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける方法について説明する。

重合開始層を構成する、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー（以下、適宜、特定重合開始ポリマーと称する。）としては、重合開始能を有する官能基（以下、適宜、重合開始基と称する。）を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

【0015】

〔重合開始能を有する官能基を有する共重合成分〕

特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、側鎖に、以下に示す重合開始能を有する構造が官能基としてペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、（a）芳香族ケトン類、（b）オニウム塩化合物、（c）有機過酸化物、（d）チオ化合物、（e）ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、（f）ケトオキシムエステル化合物、（g）ボレート化合物、（h）アジニウム化合物、（i）活性エステル化合物、（j）炭素ハロゲン結合

を有する化合物、(k) ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記 (a) ~ (k) の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

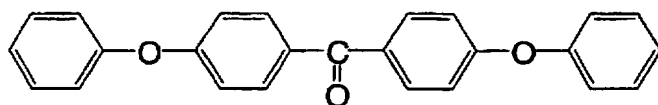
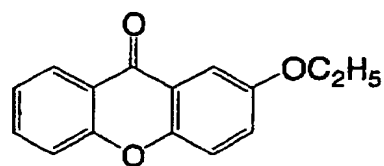
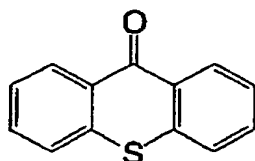
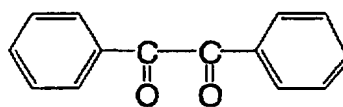
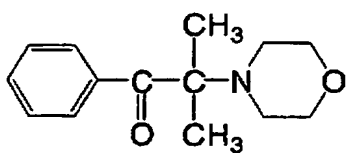
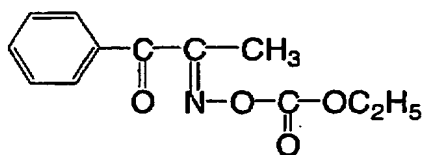
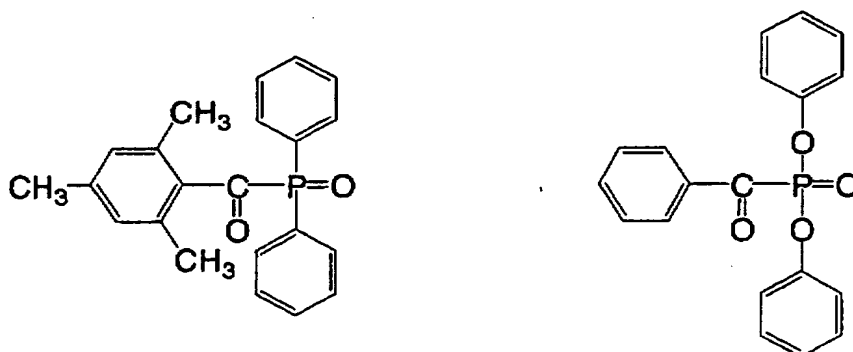
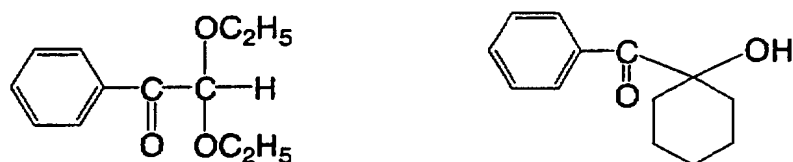
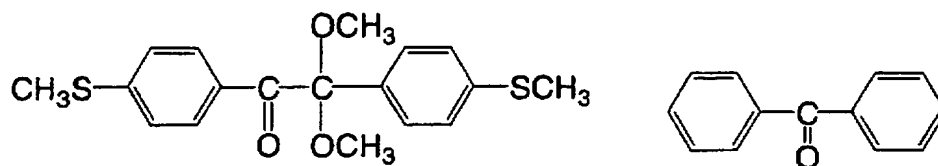
【0016】

(a) 芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (a) 芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117 記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0017】

【化 1】



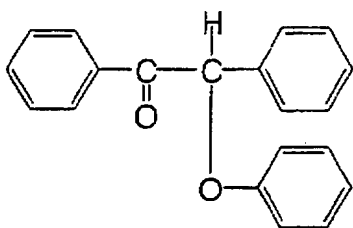
【 0 0 1 8 】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭 47-6416 記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭 47-3981 記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0019】

【化 2】

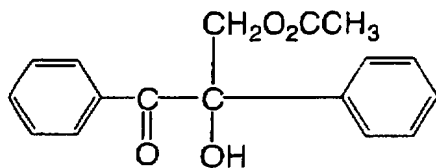


【0020】

特公昭 47-22326 記載の α -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0021】

【化 3】

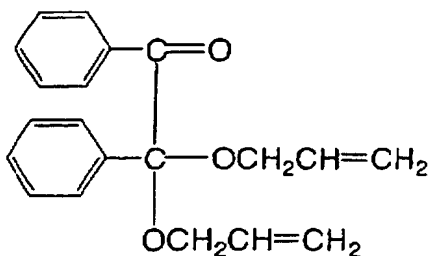


【0022】

特公昭 47-23664 記載のベンゾイン誘導体、特開昭 57-30704 記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 60-26483 記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0023】

【化 4】

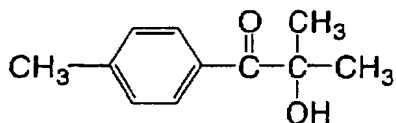


【0024】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0025】

【化 5】

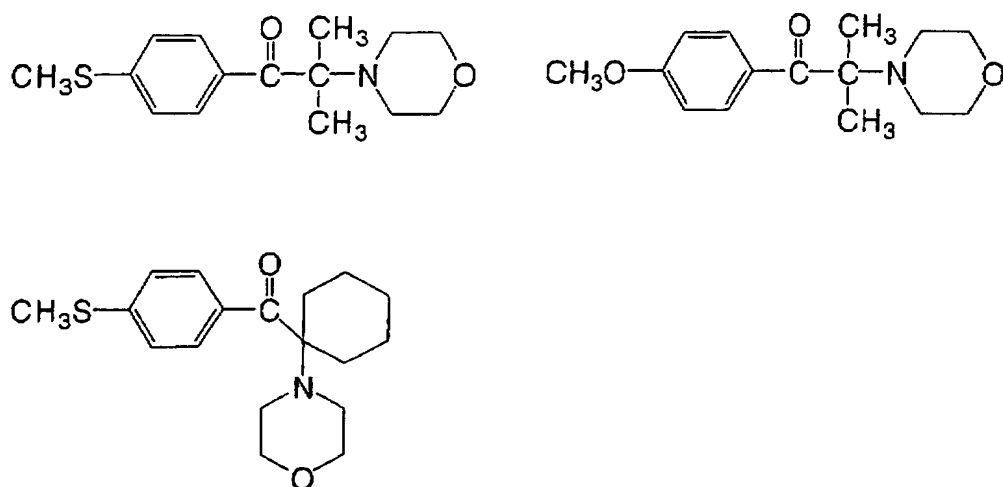


【0026】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の α -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0027】

【化6】

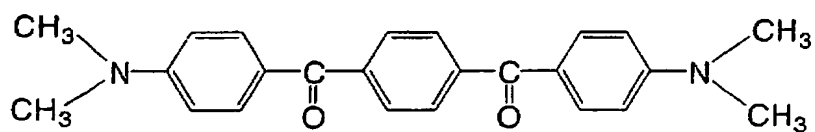


【0028】

特開平2-211452記載のp-ジメチルアミノベンゾイルベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0029】

【化7】

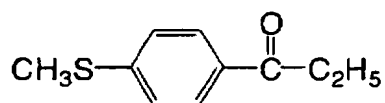


【0030】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0031】

【化8】

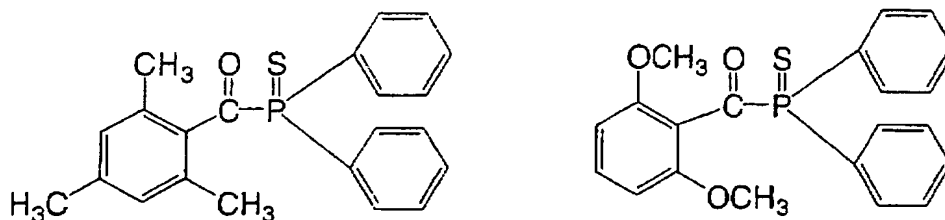


【0032】

特公平 2-9597 記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0033】

【化 9】

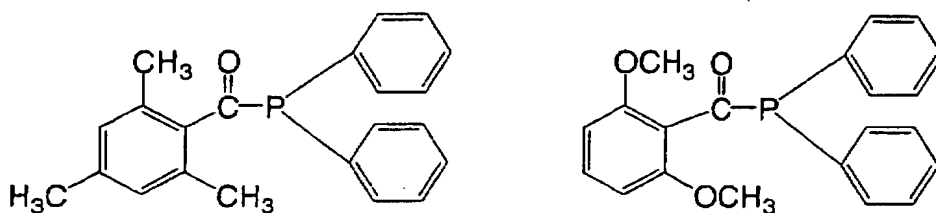


【0034】

特公平 2-9596 記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0035】

【化 10】



【0036】

また、特公昭 63-61950 記載のチオキサントン類、特公昭 59-42864 記載のクマリン類等を挙げることできる。

【0037】

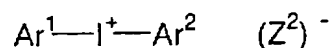
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (b) オニウム塩化合物としては、下記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物が挙げられる。

【0038】

【化 11】

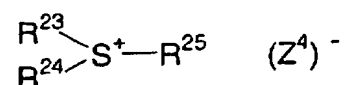
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



【0039】

一般式 (1) 中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0040】

一般式 (2) 中、 Ar^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。(

Z³)-は (Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0041】

一般式 (3) 中、R²³、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z⁴)-は (Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0042】

本発明において、好適に用いることのできる (b) オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号 [0030] ~ [0033]、特開2001-305734号公報の段落番号 [0048] ~ [0052]、及び、特開2001-343742号公報の段落番号 [0015] ~ [0046] に記載されたものなどを挙げる事ができる。

【0043】

(c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (c) 有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス (ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2

、5-ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-キサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-アミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-ヘキシルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-オクチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（クミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、カルボニルジ（t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート）、カルボニルジ（t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート）等が挙げられる。

【0044】

これらの中でも、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-アミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-ヘキシルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-オクチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（クミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

【0045】

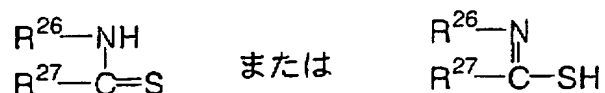
(d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0046】

【化12】

一般式 (4)



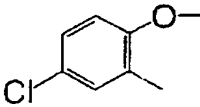
【0047】

(一般式 (4) 中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい 5 員ないし 7 員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数 1 ～ 4 個のものが好ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数 6 ～ 10 個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 R^{27} は、好ましくは炭素原子数 1 ～ 4 個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0048】

【表 1】

No.	R ²⁶	R ²⁷
1	-H	-H
2	-H	-CH ₃
3	-CH ₃	-H
4	-CH ₃	-CH ₃
5	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
6	-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
7	-C ₆ H ₄ Cl	-CH ₃
8	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₄ H ₉
9	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉
10	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₃
11	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₂ H ₅
12	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-CH ₃
13	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
14	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₂ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅ -	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₃)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32		

【0049】

(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (e) ヘキサアリールバイミダゾール化合物としては、特公昭 45-37377 号、特公昭 44-86516 号記載のロフィンダイマー類、例えば、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (m-メトキシフェニル) バイミダゾール、2, 2'-ビス (o, o'-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-メチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-トリフルオロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

【0050】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (f) ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0051】

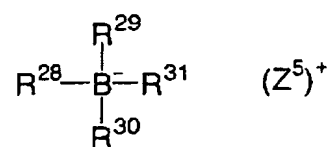
(g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (g) ボレート化合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

【0052】

【化 1 3】

一般式 (5)



【0 0 5 3】

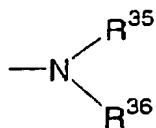
(一般式 (5) 中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は互いに同一でも異なっているもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその 2 個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも 1 つは置換若しくは非置換のアルキル基である。 (Z^5)⁺ はアルカリ金属カチオン又は第 4 級アンモニウムカチオンを示す。)

【0 0 5 4】

上記 R^{28} ~ R^{31} のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数 1 ~ 18 のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアシル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子 (例えば、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基 (好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$ (ここで R^{32} は、水素原子、炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$ (ここで R^{33} 、 R^{34} は炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0 0 5 5】

【化 14】



【0056】

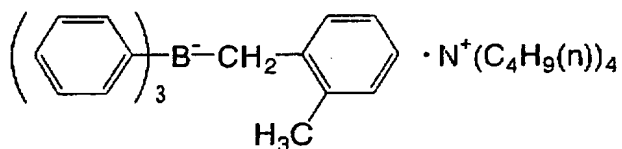
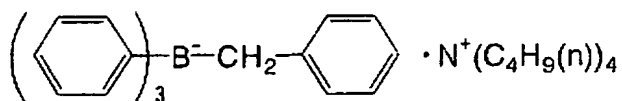
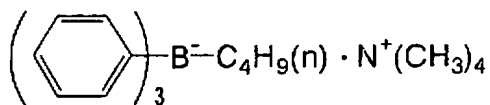
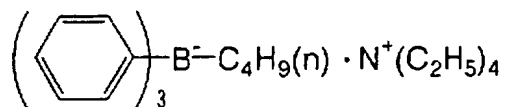
(式中、R³⁵、R³⁶は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

【0057】

上記R²⁸～R³¹のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記R²⁸～R³¹のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記R²⁸～R³¹のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記R²⁸～R³¹の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0058】

【化15】



【0059】

(h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号並びに特公昭46-42363号記載のN-O結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0060】

(i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (i) 活性エステル化合物としては、特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【0061】

(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

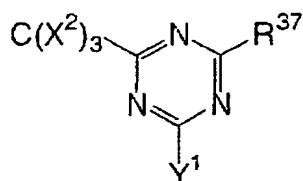
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (j) 炭素ハロゲン

結合を有する化合物としては、下記一般式 (6) から (12) のものを挙げる
ことができる。

【0062】

【化16】

一般式 (6)



【0063】

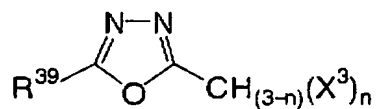
上記一般式 (6) で表される化合物。

(一般式 (6) 中、 X^2 はハロゲン原子を表わし、 Y^1 は $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{38}$ 、 $-NR^{38}$ 、 $-OR^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、 R^{37} は $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

【0064】

【化17】

一般式 (7)



【0065】

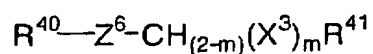
上記一般式 (7) で表される化合物。

(一般式 (7) 中、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 X^3 はハロゲン原子であり、 n は 1 ~ 3 の整数である。)

【0066】

【化18】

一般式(8)



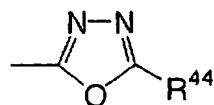
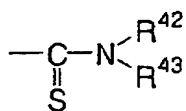
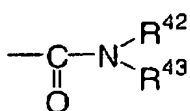
【0067】

上記一般式(8)で表される化合物。

(一般式(8)中、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ である。また、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2である。)

【0068】

【化19】



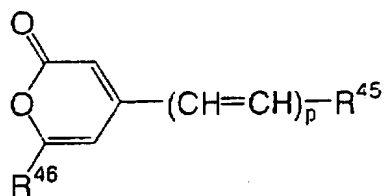
【0069】

(式中、 R^{42} 、 R^{43} はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式(6)中の R^{38} と同じである。)

【0070】

【化20】

一般式(9)



【0071】

上記一般式(9)で表される化合物。

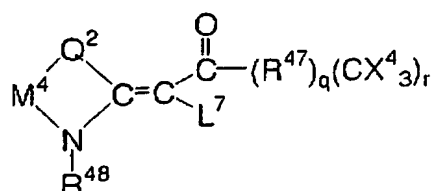
(一般式(9)中、 R^{45} は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であ

り、 R^{46} は炭素原子 1 ～ 3 個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 p は 1、2 又は 3 である。)

【0072】

【化 2 1】

一般式 (10)



【0073】

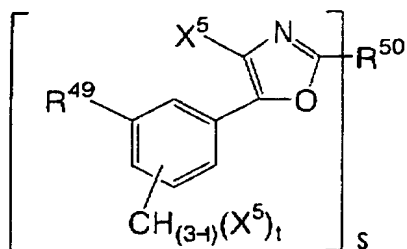
上記一般式 (10) で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

(一般式 (10) 中、 L^7 は水素原子又は式： $\text{CO} - (\text{R}^{47})_q (\text{C}(\text{X}^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1, 2-イレン基、1, 2-フェニレン基又はN-R基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1, 2-アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアルキル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q = 0$ 及び $r = 1$ であるか又は $q = 1$ 及び $r = 1$ 又は2である。)

【0074】

【化 2 2】

一般式 (11)



【0075】

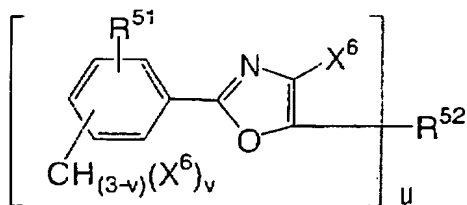
上記一般式 (11) で表わされる 4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

(一般式 (11) 中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は 1~3 の整数であり、 s は 1~4 の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $\text{CH}_{3-t}\text{X}^5_t$ 基であり、 R^{50} は s 価の置換されていてもよい不飽和有機基である)

【0076】

【化 2 3】

一般式 (12)



【0077】

上記一般式 (12) で表わされる 2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

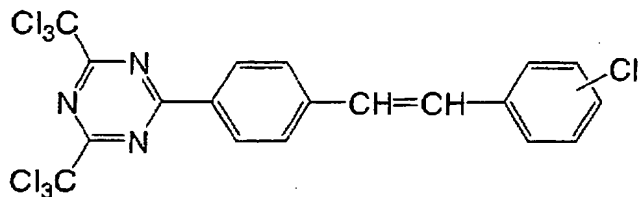
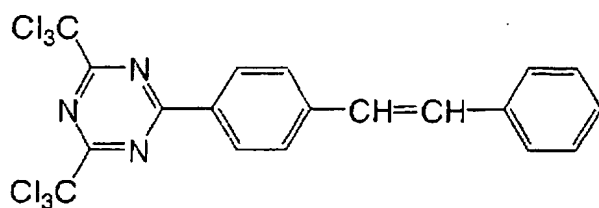
(一般式 (12) 中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は 1~3 の整数であり、 u は 1~4 の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $\text{CH}_{3-v}\text{X}^6_v$ 基であり、 R^{52} は u 価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

【0078】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、例えば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0079】

【化 24】

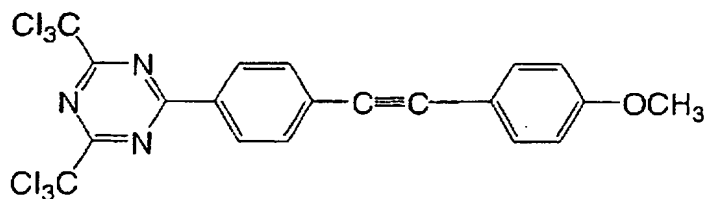
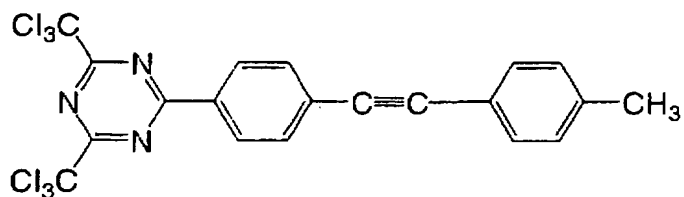
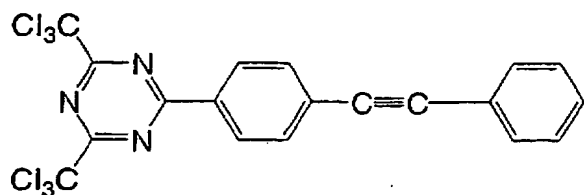


【0080】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0081】

【化 2 5】

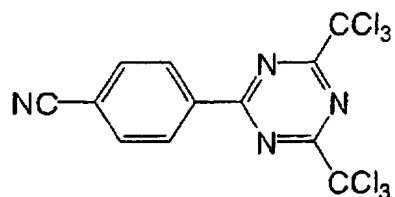
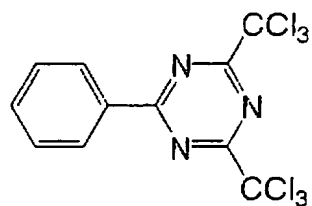
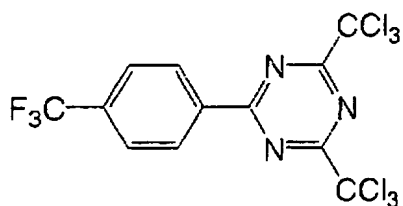


【0082】

更に、特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0083】

【化 2 6】

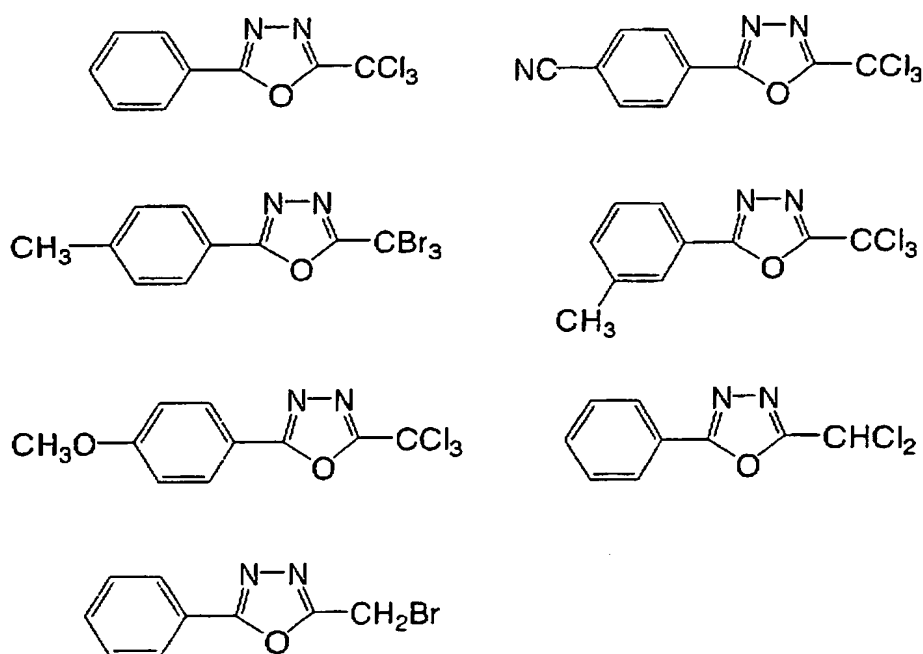


【0084】

或いは更に、M. P. H u t t、E. F. E l s l a g e r 及び L. M. H e r b e l 著「J o u r n a l o f H e t e r o c y c l i c c h e m i s t r y」第7巻 (No. 3)、第511頁以降 (1970年) に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0085】

【化27】



【0086】

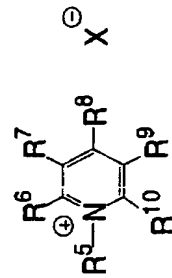
(k) ピリジウム類化合物










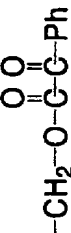
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (k) ピリジウム類化合物の例としては、例えば、特開 2001-305734 号公報に記載のピリジウム類化合物を挙げることができ、中でも、下記に示す構造であることがより好ましい。

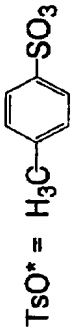
【0087】

【表 2】

(E型)

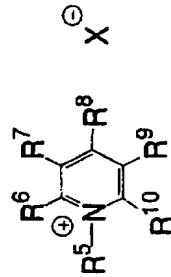














	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-45	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-46	 -CH ₂ -	Cl	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	TsO*
II-47	 -CH ₂ -	H	CH ₃	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF ₄
II-48	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-CH ₃	H	H	PF ₆
II-49	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-50	CH ₃	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-C ₇ H ₁₅	H	H	TsO*
II-51	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF ₆



【0088】

【表 3】



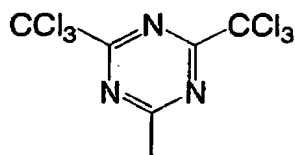
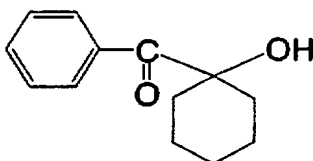
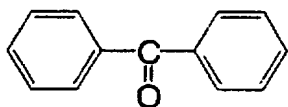
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-52	 -CH ₂ -	CH ₃	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF ₆
II-53	 -CH ₂ -	H	H	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF ₆
II-54	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF ₄
II-55	 -CH ₂ -	H	H	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF ₆
II-56	 -CH ₂ -	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-C(=O)-C(=O)-OCH ₃	H	H	PF ₆
II-57	 -CH ₂ -	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-C(=O)-C(=O)-O-CF ₃	H	H	BF ₄

【0089】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

【0090】

【化28】



【0091】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0092】

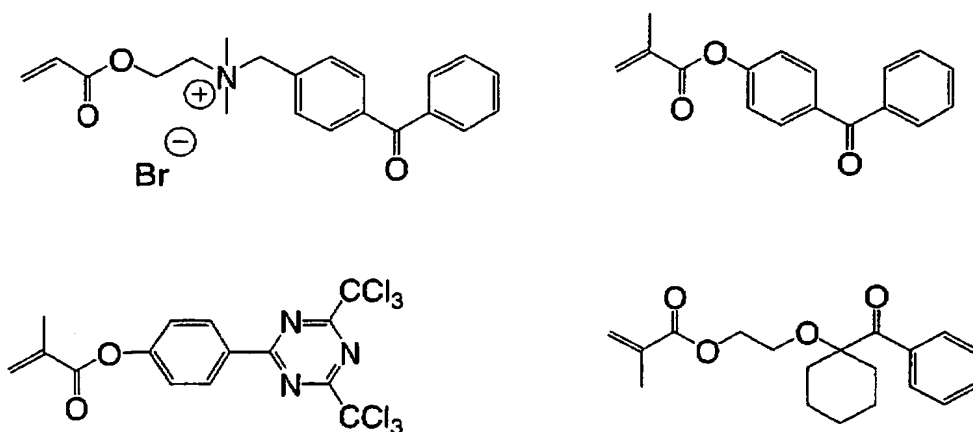
これらの重合開始能を有する構造がペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0093】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0094】

【化 29】



【0095】

〔架橋性基を有する共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性基を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）が側鎖にペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する構造を有する。

【0096】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0097】

これらの架橋性基をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成

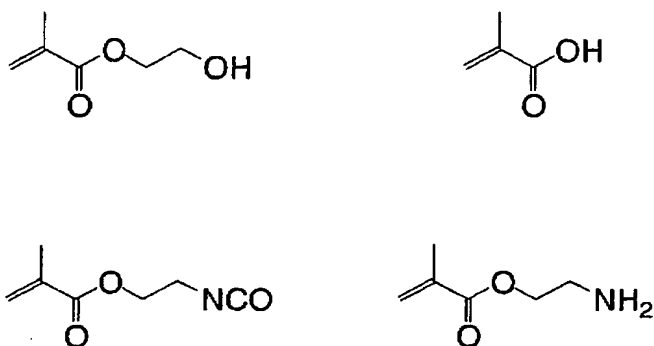
のしやすさよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0098】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0099】

【化30】



【0100】

〔その他の共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーには、皮膜形成性、親／疎水性、溶媒溶解性、重合開始性などを調整するために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。重合性などを考慮すれば、好ましいのは、炭素数が1～20までのアルキル基がペンダントされた、アクリル、メタクリルモノマーが好ましい。またこの際、アルキル基はいかなる置換基で置換されていてもよい。

また、重合開始能を有する構造がベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系である場合には、その他の共重合成分として、イソプロピルメタクリレートを用いると、開始効率が上昇するため好ましい。

これらのその他の共重合成分としては、単独で使用してもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0101】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成分（A）と、架橋性基を有する共重合成分（B）と、の共重合モル比としては、（A）が5モル%以上、かつ、（B）が10モル%以上であることが好ましく、（A）が5～50モル%、かつ、（B）30～70モル%であることがより好ましく、（A）が10～20モル%、かつ、（B）30～40モル%であることが更に好ましい。ここで、重合開始基が5モル%よりも少ない場合、重合開始機能が制限されるため重合性が低くなってしまう場合がある。また、架橋性基が10モル%よりも少ない場合、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

【0102】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの質量平均分子量は、1万～1000万であることが好ましく、1万～500万であることがより好ましく、10万～100万であることが更に好ましい。本発明における特定重合開始ポリマーの質量平均分子量が1万より小さいと、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

【0103】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。

以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

【0104】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

上記の特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を併用する方法があり、架橋剤を用いることが好ましい。特定重合開始ポリマーの自己縮合反応

を使用する方法としては、例えば、架橋性基が-NCOである場合、熱をかけることにより自己縮合反応が進行する性質を利用したものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

【0105】

また、架橋剤を併用する方法に用いられる架橋剤としては、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知のものをを用いることができる。

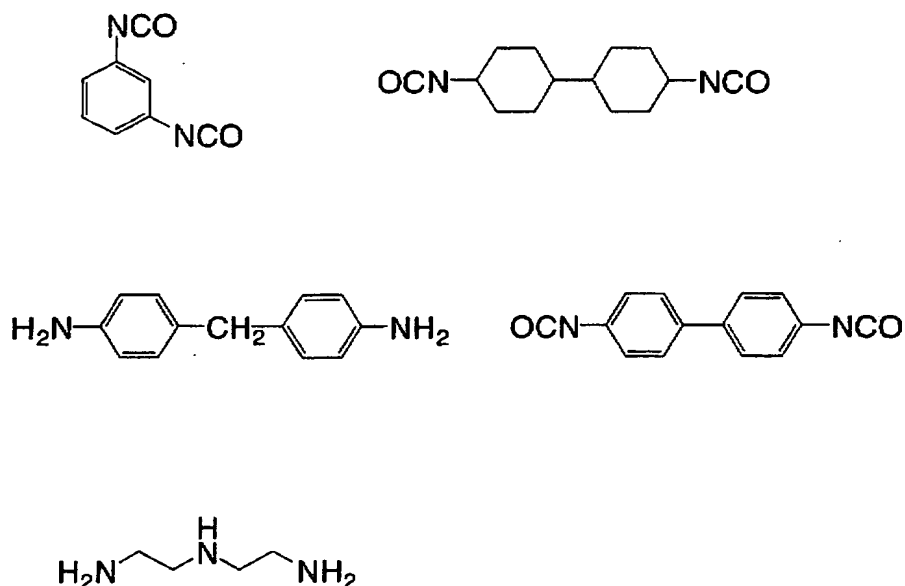
特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基, 架橋剤) = (-COOH, 多価アミン)、(-COOH, 多価アジリジン)、(-COOH, 多価イソシアネート)、(-COOH, 多価エポキシ)、(-NH₂, 多価イソシアネート)、(-NH₂, アルデヒド類)、(-NCO, 多価アミン)、(-NCO, 多価イソシアネート)、(-NCO, 多価アルコール)、(-NCO, 多価エポキシ)、(-OH, 多価アルコール)、(-OH, 多価ハロゲン化合物)、(-OH, 多価アミン)、(-OH, 酸無水物)が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基, 架橋剤) = (-OH, 多価イソシアネート)が、更に好ましい組み合わせである。

【0106】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

【0107】

【化 3 1】

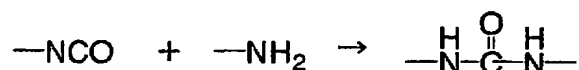
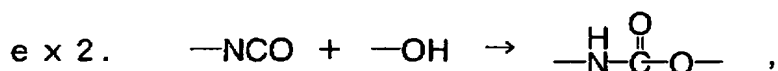
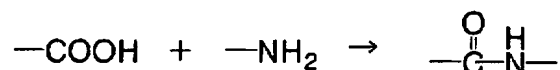
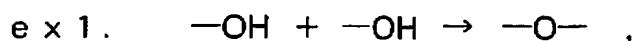


【0108】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。なお、この架橋反応時の加熱温度条件としては、50～300℃の範囲であることが好ましく、50～150℃の範囲であることがより好ましく、80℃～150℃の範囲であることが更に好ましい。

【0109】

【化 3 2】



【0110】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋性基のモル数に対して 0.01～1.0 当量であることが好ましく、0.1～5 当量であることがより好ましく、0.5～3 当量であることが更に好ましい。架橋剤の添加量がこの上限値より少ない場合、架橋度合が低くなり、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる。また、架橋剤の添加量がこの上限値より多い場合、未反応の架橋成分が重合開始層中に残留し、モノマー溶液に溶出するなどして重合反応に悪影響を与える。

【0111】

〔基材〕

本発明に使用可能な基材としては、寸度的に安定で、必要な強度、耐久性等を満たせば素材に特に制限はなく、形状も任意に選択できる。即ち、板状の基材を用いてもよく、また、先に述べたように、任意の形状を有する樹脂製の電子機器用ケースの表面に、前記の工程により薄層金属微粒子分散膜を形成することもできる。基材の材質にも特に制限はなく、前述の親水性グラフト表面を適用し得る中間層が形成できればよく、代表的な基材の材料としては、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール）が

挙げられる。

【0112】

〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、上述の特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶解し、塗布液を調製し、その塗布液を基材上に塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。

【0113】

（溶媒）

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点 40°C ～ 150°C 程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50質量%が適当である。

【0114】

重合開始層の塗布量は、乾燥後の質量で、 $0.1\sim 20\text{ g/m}^2$ が好ましく、更に、 $1\sim 15\text{ g/m}^2$ が好ましい。塗布量 0.1 g/m^2 未満では十分な重合開始能を発現できず、グラフト重合が不十分となり、所望の強固なグラフト構造が得られない懸念があり、塗布量が 20 g/m^2 を超えると膜性が低下する傾向に

なり、膜剥がれを起こしやすくなるため、いずれも好ましくない。

【0115】

＜金属塩を含有するグラフトポリマー層とその形成工程（グラフト重合）＞

次に、上述のように設けられた重合開始層表面に設けられる、金属塩を含有するグラフトポリマー層について説明する。本発明の薄層金属分散膜作製方法によれば、金属塩を含有するグラフトポリマー層は、極性基を有する重合性化合物をグラフト重合することで、重合開始層表面に設けられる。なお、ここで用いられる極性基を有する重合性化合物としては、グラフト重合により生成したグラフトポリマー層中に金属塩が含有している状態を形成することができるものであれば、いかなる化合物も使用することができるが、具体的には、金属塩構造を有する重合性化合物、金属イオンを吸着し得る酸性基を有する重合性化合物、金属塩と親和性の高い官能基を有する重合性化合物、親水性基を有する重合性化合物であることが好ましい。ここで、グラフトポリマー層を生成する際に金属塩構造を有する重合性化合物を用いる場合には、グラフトポリマー層を生成するプロセスと金属塩を含有させるプロセスとを一工程にて行うことができる。

【0116】

〔グラフトポリマー層の形成〕

金属塩を含有するグラフトポリマー層の具体的な形成方法としては、以下に示す4つの方法がある。

- (1) 金属塩構造を有する重合性化合物を前記重合開始層にグラフト重合させる方法
- (2) 前記重合開始層に酸性基を有するグラフトポリマー鎖を生成させ、該酸性基に金属イオンを吸着させる方法
- (3) 前記重合開始層にポリビニルピロリドンなどの金属塩に対して親和性の高いグラフトポリマー鎖を生成させ、それを金属塩が分散又は溶解した溶液に浸漬し、グラフトポリマー層に金属塩を含浸させる方法
- (4) 前記重合開始層に親水性グラフトポリマー鎖を生成させ、それを金属塩が分散又は溶解した溶液に浸漬して、グラフトポリマー層に金属塩を含浸させる方法。

なお、前記(4)の態様によれば、グラフトポリマー鎖が正の電荷を有していても、グラフトポリマー層中に所望の金属塩を含有させることができる。

【0117】

すなわち、このような方法によって、金属塩構造を有する官能基、酸性基などの親水性官能基、或いは、金属に親和性を有する官能基、など機能性官能基を有するグラフトポリマー鎖（以下、適宜、機能性グラフトポリマー鎖と称する。）が、重合開始層表面に生成し、本発明におけるグラフトポリマー層が形成される。なお、本発明において用いられる、極性基を有する重合性化合物を、以下、機能性官能基を有する重合性化合物と称して、後述する。

なお、かかるグラフトポリマーは、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いて生成される。

【0118】

（表面グラフト重合）

グラフト重合とは高分子化合物上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に、活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。本発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。

なお、本発明におけるグラフトポリマーは、高分子化合物鎖上の活性種に、所望のポリマーを結合させてなるポリマーをも含むものである。

【0119】

本発明を実施するための表面グラフト重合法としては、文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。例えば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版（株）発行、P135には、表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法が記載されている。また、吸着技術便覧、NTS（株）、竹内監修、1999、2発行、p203、p695には、 γ 線、電子線等の放射線照射グラフト重合法が記載されている。光グラフト重合法の具体的方法としては、特開昭63-92658号公報、特開平10-296895号公報、特開平11-119413号公報、及び特開2000-80

189号公報に記載の方法を使用することができる。プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法においては、上記記載の文献、及びY. Ikada et al, *Macromolecules* vol. 19, page 1804 (1986) などに記載の方法を適用することができる。

具体的には、上記重合開始層の表面を、UV光、プラズマ、若しくは、電子線などの輻射線にて処理して表面にラジカルを発生させ、その後、その活性表面と、上述の機能性官能基を有する重合性化合物とを反応させることにより、該重合開始層と直接結合しているグラフトポリマーが生成することとなる。

【0120】

(重合開始層に活性種を与えるためのエネルギー付与)

重合開始層、すなわち、該重合開始層を構成する特定重合開始ポリマーに、活性種を与えるためのエネルギー付与方法には特に制限はなく、重合開始層中の重合開始基を活性化させ、その活性種に重合可能な2重結合を有する化合物をグラフト重合させ得るエネルギーを付与できる方法であれば如何なるものであってもよく、例えば、露光等の活性光線照射が、コスト、装置の簡易性の観点から好ましい。

エネルギー付与に使用し得る活性光線としては、紫外線、可視光、赤外光が挙げられるが、これらの活性光線の中でも、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250nm以上800nm以下であることが好ましい。

光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、蛍光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステン白熱ランプ、太陽光などが挙げられる。

活性光線の照射の所要時間は、使用する光源等の条件により異なるが、通常数秒～24時間である。

【0121】

本発明におけるグラフトポリマー層の特徴は、機能性グラフトポリマー鎖の末端が重合開始層表面に結合し、親水性、金属との親和性などの特定の物性を発現する該機能性グラフトポリマー鎖部分が実質的に架橋されていない構造を有する

ことにある。この構造により金属、或いは金属イオンとの親和性を発現するポリマー部分の運動性が制限されたり、強固な架橋構造内に埋没されることがなく、高い運動性を保持できる特徴を有する。このため、通常の架橋構造を有するポリマーに比較して、優れた金属塩との親和性が発現されるものと考えられる。

このような機能性グラフトポリマー鎖の分子量は、 M_w 500～500万の範囲であり、好ましい分子量は M_w 1000～100万の範囲であり、更に好ましくは M_w 2000～50万の範囲である。

【0122】

(表面グラフト重合に有用な機能性官能基を有する重合性化合物)

表面グラフト重合に有用な機能性官能基を有する重合性化合物としては、重合可能な2重結合を有しており、かつ、上述の各機能を有する官能基を備えていることが必要である。このような化合物としては、分子内に重合可能な2重結合を有していれば、機能性ポリマーでも、機能性オリゴマーでも、機能性マクロマーでも、機能性モノマーでもよく、これらいずれの化合物をも用いることができる。ここで、表面グラフト重合に機能性ポリマーを用いる場合には、重合開始層表面にグラフト重合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。特に、表面グラフト重合に有用な機能性官能基を有する化合物の中でも、好ましいものは、機能性モノマーや機能性マクロマーである。

【0123】

本発明において有用な機能性モノマーのうち、親水性モノマーとしては、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離し得る酸性基を有するモノマーが挙げられ、これらは、組合せて用いられる金属塩により適宜選択されるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基、などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

【0124】

本発明において、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマー

を挙げることができる。例えば、例えば、(メタ) アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン(メタ) アクリレート、3-スルホプロピレン(メタ) アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート若しくはそれらの塩、2-ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ) アクリレート、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ) アクリルアミド、N, N, N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)アンモニウムクロライド、などを使用することができる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ) アクリレートなども有用である。

【0125】

また、本発明において有用な機能性モノマーのうち、金属塩構造を有するモノマーとしては、前記親水性モノマーの金属塩、好ましくは、(メタ) アクリレートやスチレンスルホン酸の銀塩が挙げられ、具体的には、例えば、アクリル酸銀塩、メタクリル酸銀塩、スチレンスルホン酸銀塩などが挙げられる。

更に、本発明において有用な機能性モノマーのうち、金属塩に対して親和性の高いモノマーとしては、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルピリジン、ポリビニルアニリンなどが挙げられる。

【0126】

本発明において有用な機能性マクロマーのうち、親水性マクロマーとして特に有用なものは、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマー

から誘導されるマクロマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロマー、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド系マクロマー、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどのN-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロマーである。また、ポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明におけるマクロマーとして有用に使用することができる。

【0127】

また、本発明において有用な機能性マクロマーのうち、金属塩構造を有するマクロマーの有用なものとしては、例えば、(メタ)アクリル酸の銀塩やスチレンスルホン酸の銀塩から誘導されるマクロマーなどが挙げられる。

更に、本発明において有用な機能性マクロマーのうち、金属塩に対して親和性の高いマクロマーの有用なものとしては、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムから誘導されるマクロマーなどが挙げられる。

【0128】

これらのマクロマーのうち好ましい分子量としては、400～10万の範囲、より好ましい範囲は1000～5万、特に好ましい範囲は1500～2万の範囲である。分子量が400以下では、効果を発現がしにくくなる場合があり、また10万以上では、重合性が悪くなる場合がある。

【0129】

これらのマクロマーは、具体的には、アクリル酸、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N-ビニルアセトアミドなど、上記に親水性モノマーとして具体的に記載した機能性モノマーを使用して、文献記載の方法に従い合成することができる。

【0130】

このようにして、重合開始層表面に機能性グラフトポリマー鎖を有するグラフトポリマー層を設けることができる。グラフトポリマー層の膜厚は目的により選択できるが、一般的には $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。膜厚が薄すぎると金属微粒子分散膜の耐キズ性が低下する傾向があり、厚すぎる場合には密着性向上効果が低くなる傾向にある。

【0131】

本発明において、上述の(1)の方法を除き、グラフトポリマー層に金属塩を含有させる方法としては、それぞれの金属塩を適切な溶媒で分散又は溶解し、分散した金属塩又は解離した金属イオンを含むその溶液を、グラフトポリマー層表面に塗布するか、或いは、その溶液中に該グラフトポリマー層を有する基材を浸漬すればよい。

このように、金属イオンを含有する溶液を接触させることで、機能性グラフトポリマー鎖の親水性基や酸性基に金属イオンがイオンの的に吸着する。また、金属塩に対して親和性の高い機能性グラフトポリマー鎖や親水性を有する機能性グラフトポリマー鎖を有するを有するグラフトポリマー層に、金属塩を分散又は溶解した溶液を接触させることで、かかるグラフトポリマー層内に金属塩や金属イオンが溶液ごと吸着され、固定化される。つまり、親水性を有する機能性グラフトポリマー鎖を有するを有するグラフトポリマー層には、親水性基に対し金属イオンがイオンの的に吸着する場合もあるし、層内に金属塩又は金属イオンが溶液と共に吸収される場合もある。

【0132】

これらの金属イオンや金属塩の吸着を十分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は $1\sim 50$ 質量%の範囲であることが好ましく、 $10\sim 30$ 質量%の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、 $1\sim 12$ 時間程度であることが好ましい。

【0133】

<金属塩の還元工程(金属微粒子分散膜の作製)>

このようにして得られたグラフトポリマー層のうち、(1) 金属塩構造を有する機能性グラフトポリマー鎖を有するものは、そのまま、引き続き、還元処理を行なうことで薄層金属微粒子分散膜が得られる。また、(2) 酸性基を有する機能性グラフトポリマー鎖を有するものは、該酸性基に金属イオンを吸着させた後、還元処理を行なうことで薄層金属微粒子分散膜が得られる。更に、(3) 金属塩に対して親和性の高い機能性グラフトポリマー鎖を有するもの、及び、(4) 親水性を有する機能性グラフトポリマー鎖を有するものは、(この場合、正の電荷を有するものであっても)、グラフトポリマー層中に金属塩を含有する又は溶解した溶液を含浸、吸着させた後、還元処理を行なうことで薄層金属微粒子分散膜が得られる。

【0134】

〔金属塩〕

本発明において用いられる金属塩としては、適切な溶媒に溶解した際に、金属イオンと塩基（陰イオン）に解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_{2/n}(SO_4)$ 、 $M_{3/n}(PO_4)$ （Mは、n価の、後述する用途に適した任意の金属原子を表す。）などが挙げられる。

本発明に用いられる金属塩の具体例としては、例えば、本発明の薄層金属微粒子分散膜に磁性特性を付与する目的で用いる場合、上記Mで表される金属原子としては、Co、Ni、Fe等が挙げられ、また、これらを主成分とする合金を用いることもできる。中でも、Co、Niが磁性特性に優れる点から特に好ましい。

また、本発明の薄層金属微粒子分散膜を光スイッチに使用する場合、上記Mで表される金属原子としては、Au、Ag、Cu、Pd等が挙げられる。中でも、Au、Agで三次非線形効果が高い点で特に好ましい。

【0135】

〔還元剤〕

本発明において、グラフトポリマー層に含有される金属塩又は金属イオンを還元し、薄層金属微粒子分散膜を作製するために用いられる還元剤としては、用いた金属塩（化合物）を還元し、金属を析出させる特性を有するものであれば特に

制限はなく、例えば、次亜リン酸塩、テトラヒドロホウ素酸塩、ヒドラジン、ホリマリンなどの水溶液を用いることができる。

これらの還元剤は、用いる金属塩、金属イオンとの関係で適宜選択することができるが、例えば、金属イオン、金属塩を供給する金属塩水溶液として、硝酸銀水溶液などを用いた場合にはテトラヒドロホウ素酸ナトリウムが好適なものとして挙げられる。

【0136】

上記還元剤の添加方法としては、例えば、前記グラフトポリマー層に金属イオンや金属塩を吸着させ、水洗して余分な金属塩、金属イオンを除去した後、該グラフトポリマー層を備えた基材をイオン交換水などの水中に浸漬し、そこに還元剤を添加する方法、該グラフトポリマー層上に所定の濃度の還元剤水溶液を直接塗布或いは滴下する方法等が挙げられる。また、還元剤の添加量としては、金属イオンに対して、等量以上の過剰量用いるのが好ましく、10倍当量以上であることが更に好ましい。

【0137】

また、水溶性還元剤以外にも、加熱により還元作用を示す化合物を用いることができる。加熱により還元作用を示す化合物としては、アゾビスブチロニトリル（AIBN）のような熱分解性ラジカル発生剤を用いることができる。また、グアニジンのスルホ酸塩などの熱塩基発生剤とハイドロキノンなどの還元剤を用いて、加熱し、塩基性化合物を放出させ、その塩基が還元剤を活性化することで還元を行なう方法を用いることもできる。

【0138】

このように、本発明の薄層金属微粒子分散膜作製方法により作製される薄層金属微粒子分散膜（本発明の薄層金属微粒子分散膜）は、透過型電子顕微鏡、或いは、AFM（原子間力顕微鏡）を用いて表面を観察することで、その構造を確認することができる。また、グラフトポリマー層中に金属微粒子が分散してなる金属微粒子分散膜の膜厚は、常法、例えば、切断面を電子顕微鏡で観察するなどの方法により、容易に行なうことができる。

【0139】

本発明の薄層金属微粒子分散膜は、任意の基材表面に簡易な工程により高密度の金属を含有する層を成膜でき、かつ、強度（密着性）、耐久性に優れている。また、本発明の薄層金属微粒子分散膜は、極めて薄層であるため、前記した磁気記録材料層、光スイッチのほかにも、高密度磁性ディスク、磁気ヘッド、磁気テープ、磁気シート、磁気ディスクなど、各種の用途が期待でき、その応用範囲は広い。

【0140】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

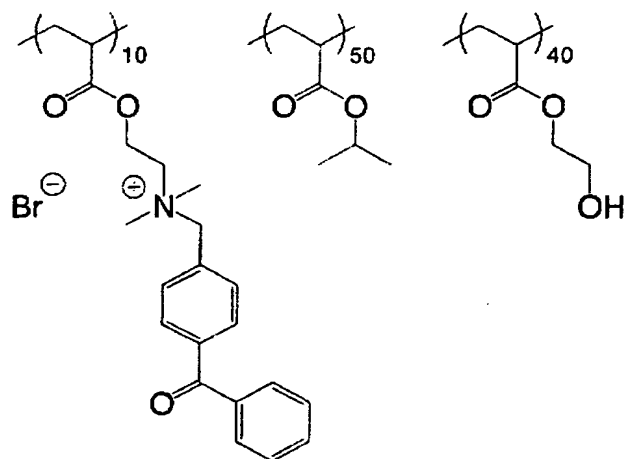
〔実施例1〕

（特定重合開始ポリマーの合成）

300mlの三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル（MFG）30gを加え75度に加熱した。そこに、[2-(Acryloyloxy)ethyl] (4-benzoylbenzyl) dimethyl ammonium bromide 8.1gと、2-Hydroxyethyl methacrylate 9.9gと、isopropyl methacrylate 13.5gと、ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）0.43gと、MFG 30gと、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーAを得た。

【0141】

【化 3 3】



【0142】

(重合開始層の形成)

膜厚 0.188 mm のポリエチレンテレフタレートフィルム (製品名: M4100、東洋紡社製) を基材として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液をロッドバー 18 番を用いて塗布し、110℃ で 10 分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は 9.3 μm であった。

なお、得られた重合開始層の架橋度合を試験するために、アセトン溶媒中に、この重合開始層が設けられた基材を 24 時間浸漬し、浸漬前後での重量変化を測定した。その結果、重量変化はほとんど見られず、重合開始層を構成する特定重合開始ポリマー A が、架橋反応によりしっかりと固定化されていることが判明した。

【0143】

(重合開始層塗布液)

・ 上記特定重合開始ポリマー A	0.4 g
・ TDI (トリレンジイソシアネート)	0.16 g
・ 赤外線吸収剤 (IR125 和光純薬製)	
・ プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG)	1.6 g

【0144】

(グラフト重合)

重合開始層が形成された基材を、アクリル酸水溶液（10 wt %）及び過ヨウ素酸ナトリウム（ NaIO_4 、0.1 wt %）を含む水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、400 Wの高圧水銀灯を使用し、30分間光照射した。光照射後、基材をイオン交換水でよく洗浄し、アクリル酸がグラフト重合された実施例1における基材1を得た。

【0145】

（グラフトポリマー層への金属塩の含有、及び該金属塩の還元）

得られた基材1（10 cm×10 cm）を、硝酸銀（和光純薬製）15質量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、100 mLの蒸留水に基材1を浸漬し、そこに、0.2 mol/l（M）のテトラヒドロホウ素酸ナトリウムを30 mL滴下し、硝酸銀を還元した。

得られた薄層金属微粒子分散膜1を切断し、切断面を電子顕微鏡で観察することで、グラフトポリマー層中に粒径25 nmのAg粒子が分散されていたことが確認された。

【0146】

〔実施例2〕

実施例1で用いた基材1（10 cm×10 cm）を、塩化金酸（Aldrich製）15質量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、100 mLの蒸留水に基材1を浸漬し、そこに、0.2 mol/l（M）のテトラヒドロホウ素酸ナトリウムを30 mL滴下し、塩化金酸を還元した。

得られた薄層金属微粒子分散膜2を切断し、切断面を電子顕微鏡で観察することで、グラフトポリマー層中に粒径25 nmのAu粒子が分散されていたことが確認された。

【0147】

〔実施例3〕

実施例1で用いた基材1（10 cm×10 cm）を、硝酸銀（和光純薬製）15質量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、以下の分散液（A）をロットナンバー14のコーターで塗布し、150℃で1分間加熱することにより硝酸銀を還元した。

得られた薄層金属微粒子分散膜 3 を切断し、切断面を電子顕微鏡で観察することで、グラフトポリマー層中に粒径 25 nm の Ag 粒子が分散されていたことが確認された。

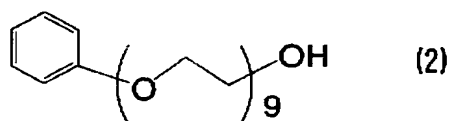
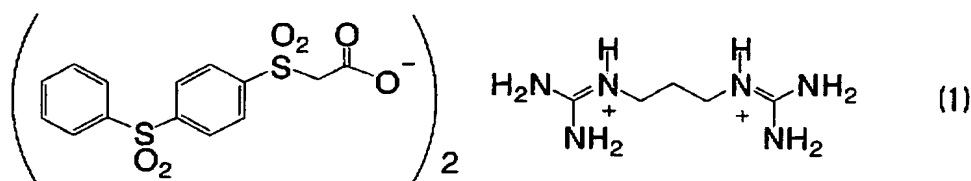
【0148】

〔分散液 (A) 〕

- ・ 下記熱塩基活性剤 (1) 1.9 g
- ・ ハイドロキノン (還元剤) 1.0 g
- ・ ポリビニルアルコール (PVA205、クラレ製) 32.0 g
- ・ 下記界面活性剤 (2) の 5 質量%水溶液 0.4 g
- ・ 水 300 g

【0149】

【化 3 4】



【0150】

〔薄層金属微粒子分散膜の評価〕

1. 膜強度 (密着性)

実施例 1～3 でそれぞれ得られた薄層金属微粒子分散膜 1～3 を、JIS 5400 に順じて碁盤目テープ法により膜密着性を評価した。カットした碁盤目に対するテープの引き剥がしテストを行ったところ、いずれも 1 目の剥離も見られず、重合開始層と金属微粒子分散膜との密着性が良好であることが確認された。また、このテストを繰り返し 10 回繰り返しても、1 目の剥離も見られず、密着

性が非常に優れていることが判明した。

【0151】

2. 耐久性

得られた薄層金属微粒子分散膜 1～3 を、水で湿らせた布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復 150 回摺擦した。摺擦後に、目視にて表面を観察したところ、金属薄膜の剥がれなどは見られなかった。また、摺擦後の各試料を前記と同様にして碁盤目テープ法により膜密着性を評価したところ、いずれも 1 目の剥離も見られず、摺擦後においても、重合開始層と金属微粒子分散膜との密着性が低下せず、耐久性に優れることが確認された。

【0152】

【発明の効果】

本発明によれば、金属微粒子が高密度に分散され、その密着性及び耐久性に優れた薄層金属微粒子分散膜を提供することができる。また、本発明によれば、上記特性を有する薄層金属微粒子分散膜を、生産性が高く、簡易な工程により作製可能である薄層金属微粒子分散膜作製方法と提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属微粒子が高密度に分散され、その密着性及び耐久性に優れる薄層金属微粒子分散膜を提供すること。また、上記特性を有する薄層金属微粒子分散膜を、生産性が高く、簡易な工程により作製可能である薄層金属微粒子分散膜作製方法と提供すること。

【解決手段】 基材表面に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、極性基を有する重合性化合物を接触させて、輻射線を照射することにより、該重合性化合物を前記重合開始層表面にグラフト重合させてグラフトポリマー層を設け、該グラフトポリマー層に金属塩を含有させる工程と、

該金属塩を還元する工程と、
を有することを特徴とする薄層金属微粒子分散膜作製方法、及び薄層金属微粒子分散膜。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 0 9 4 6 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社